

11. 8. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 8 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 9 2 0 6 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 2 0 6 7]

出 願 人
Applicant(s): 日本化薬株式会社
株式会社日本化薬福山

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

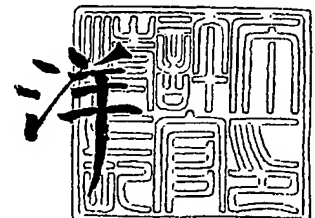
DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

2 0 0 4 年 7 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 6 4 3 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 NKS2588
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G11B 7/24
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県さいたま市中央区上落合 6 - 8 - 2 2
 【氏名】 水谷 剛
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県さいたま市中央区上落合 6 - 7 - 1 9
 【氏名】 徳田 清久
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県川越市伊勢原町 4 - 1 0 - 5
 【氏名】 石井 一彦
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区志茂 4 - 3 1 - 1
 【氏名】 三宅 健夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000004086
 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社
 【代表者】 中村 輝夫
 【電話番号】 03-3237-5234
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010319
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

貼り合わせ光ディスクの基板の一方または両方が、銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板を貼り合わせる為の紫外線硬化型樹脂組成物であって、ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）、環状エーテル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物（B）及び光重合開始剤（C）を必須成分として含有する貼り合わせ光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項 2】

環状エーテル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物（B）が、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートである請求項 1 記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項 3】

更に、リン酸（メタ）アクリレート化合物（D）を含有する請求項 1 または 2 に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項 4】

更に、ウレタン（メタ）アクリレート（E）を含有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を用い、紫外～近紫外線を照射して 2 枚の光ディスク基板を接着して得られる貼り合わせ光ディスク。

【請求項 6】

光ディスク基板が、その一方が銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板である請求項 5 記載の貼り合わせ光ディスク。

【書類名】明細書

【発明の名称】光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物を用いた光ディスク

【技術分野】

【0001】

本発明は、光ディスク基板の貼り合わせに用いる紫外線硬化型樹脂組成物に関し、特にDVDに使用される2枚の光ディスク基板を貼り合わせる際等に用いられる、紫外～近紫外線によって硬化し、2枚の基板を接着するのに有用な紫外線硬化型樹脂組成物、並びにその貼り合わされた光ディスクに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、実用化されているDVDは、ディスク製造時から映画等の情報が記録済みであるDVD-ROMタイプ、製造時には情報が記録されておらず、色素記録層、無機記録層に消費者自らが情報を記録するタイプのブランクDVDに大きく分けられる。DVD-ROMタイプは情報は基板に記録されており、その記録層の構成において、記録層が片面読み一層で記録容量がおおよそ5ギガバイトのDVD-5、片面読み二層で記録容量がおおよそ9ギガバイトのDVD-9、両面読み二層で記録容量がおおよそ10ギガバイトのDVD-10、及び両面読み四層で記録容量がおおよそ18ギガバイトのDVD-18等がある。現在、約2時間半の映画を収録できる記録容量を持つことからDVD-9が現在の主流となっている。DVD-9は、片面読み二層式であるので全反射膜と半透明反射膜を用いるが、全反射膜としてアルミニウム合金を用い、半透明反射膜として金を用いたものが主流である。半透明反射膜は全反射膜と異なりレーザーを透過させなければならないため薄膜化されなければならないが、薄膜化が容易で比較的安定な物質である金が従来用いられてきた。

【0003】

しかしながら金は高価な材料であるため、半透明反射膜用材料は、金からシリコンやシリコン化合物、更に銀または銀合金へと移行してきている。また、現在、記録容量を更に高めるために青色レーザー使用の検討が進んでいるが、従来の赤色レーザーを使用する光ディスクでは半透明反射膜用材料としては金、シリコン、シリコン化合物、銀または銀合金のいずれであってもレーザーの透過性に問題はなかったのに対し、青色レーザーではその波長である400nm付近における透過性から、半透明反射膜用材料として有効なのは銀または銀合金である。しかし、銀または銀合金は金よりも酸化を受けやすく不安定であるという欠点がある。銀または銀合金の薄膜を半透明反射膜に使用し、従来の貼り合わせ光ディスク用樹脂組成物で接着した場合には、金を半透明反射膜材料とした貼り合わせ光ディスクと同等の耐久性が得られず、耐久性に置いて満足できる接着用樹脂組成物が未だ提供されていなかった。

【0004】

一方、ブランクDVDの分野には、DVD-R、DVD+R、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM等多くのフォーマットが存在している。現在主流のDVD-R、DVD-RAM、DVD+R、DVD+RWは片面一層タイプであり、ポリカーボネート基板と、記録層及び反射膜層を備えた基板を貼り合わせて用いられる。反射膜層の材料としてはアルミニウム化合物や、反射率が高い銀または銀合金をある程度の厚さにして使用されている。しかし、銀または銀合金は酸化されやすいため保護コートを設けなければならない。保護コートを設けることにより高い耐久性が得られるが、反面、光ディスクの生産効率の低下、生産コストの上昇、歩留まりの低下等を招くことが問題となっている。保護コートを設けずに同等の耐久性が得られる接着用樹脂組成物の開発が望まれていた。

【0005】

特許文献1には、銀や銀合金の半透明反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクの製造に用いる為の脂環式構造を有する(メタ)アクリレートを主成分とする光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物が記載されており、耐久性が改善されることが示されている。しかしながら、脂環式構造を有する(メタ)アクリレートを主成分とする光ディスク用紫外線硬

化型接着剤では、半透明反射膜または全反射膜と接着剤硬化物との密着性が弱いという問題があった。

【0006】

【特許文献1】特開2001-167478号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、銀または銀合金等からなる全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板を接着して得られる貼り合わせ光ディスクにおいて、従来の金半透明反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクと同等の高い耐久性を付与でき、更に反射膜と接着剤硬化物、及びポリカーボネート基板と接着剤硬化物との密着性に優れた接着用樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、銀または銀合金等からなる全反射膜または半透明反射膜を有する貼り合わせ光ディスクにおいても、耐久性及び密着性に優れた接着用樹脂組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、

(1) 貼り合わせ光ディスクの基板の一方または両方が、銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板を貼り合わせる為の紫外線硬化型樹脂組成物であって、ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)及び光重合開始剤(C)を必須成分として含有する貼り合わせ光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物；

(2) 環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)が、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートである上記(1)記載の紫外線硬化型樹脂組成物；

【0010】

(3) 更に、リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)を含有する上記(1)または(2)に記載の紫外線硬化型樹脂組成物；

(4) 更に、ウレタン(メタ)アクリレート(E)を含有する上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物；

【0011】

(5) 上記(1)～(4)のいずれか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を用い、紫外～近紫外線を照射して2枚の光ディスク基板を接着して得られる貼り合わせ光ディスク；

(6) 光ディスク基板が、その一方が銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板である上記(5)記載の貼り合わせ光ディスク；

に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を用いて光ディスク基板を接着することにより、銀または銀合金の半透明反射膜または全反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクにおいて、金を半透明反射膜とした従来の貼り合わせ光ディスクと同等の高い耐久性を得ることができ、更に半透明反射膜または全反射膜と接着剤硬化物との高い密着強度を得ることができる。また、DVD-R、DVD+R、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM等のブランクDVDのうち、反射膜に銀または銀合金を使用したブランクDVDにおいて、保護コート使用時と同等の高い耐久性を得ることができ、更に金属反射膜と接着剤硬化物、及びポリカーボネート基板と接着剤硬化物との高い密着強度を得ることができる。高い密着強度によりDVDを繰り返し使用しても貼り合わせた光ディスクがはがれない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物は、ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）、環状エーテル構造を有するジ（メタ）アクリレート（B）及び光重合開始剤（C）を必須成分とする。なお、本発明において（メタ）アクリレートとは、メタクリレートまたはアクリレートを意味する。

【0014】

本発明においてビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）は、硬化速度の向上や硬化物の硬度を向上させる機能がある。

本発明の組成物に含有されるビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）とは、ビスフェノール型エポキシ樹脂等と（メタ）アクリル酸との、例えば後記のような条件の反応によって得られるエポキシ（メタ）アクリレートが挙げられる。該ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（例えば、ジャパンエポキシレジン社製エピコート802、1001、1004等）またはビスフェノールF型エポキシ樹脂（例えば、ジャパンエポキシレジン社製エピコート4001P、4002P、4003P等）等が挙げられる。

ビスフェノール型エポキシ樹脂、即ちグリシジルエーテル型エポキシ化合物のエポキシ基1当量に対して、（メタ）アクリル酸を0.9～1.5モル、より好ましくは0.95～1.1モルの比率で反応させる。反応温度は80～120℃が好ましく、反応時間は10～35時間程度である。反応を促進させるために、例えば、トリフェニルフォスフィン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムクロライド等の触媒を使用するのが好ましい。また、反応中、重合を防止するために重合禁止剤（例えば、パラメトキシフェノール、メチルヒドロキノン等）を使用することもできる。

ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）は1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）の紫外線硬化型樹脂組成物中の含有量は通常1～70重量%、好ましくは5～50重量%である。ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）の分子量としては500～10000が好ましい。

【0015】

本発明の組成物に含有される環状エーテル構造を有するジ（メタ）アクリレート（B）とは、1～複数個の酸素原子を含有する脂環式部分構造をもつジ（メタ）アクリレートであり、環状エーテル部位の効果により、銀、銀合金またはアルミニウム等の金属反射膜と接着剤硬化物、及びポリカーボネート基板と接着剤硬化物との密着性を向上させる機能がある。

【0016】

環状エーテル構造を有するジ（メタ）アクリレート（B）として具体的には、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート（例えば、日本化薬（株）社製KAYARAD R-604）若しくはその変性物（例えば、カプロラクトン変性ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ポリエーテル変性ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等）、またはスピログリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられ、好ましくはヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートである。

【0017】

これら（B）成分は、1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。（B）成分の紫外線硬化型樹脂組成物中の含有量は通常5～75重量%、好ましくは10～60重量%である。

【0018】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には、前記（B）成分以外の（メタ）アクリレートモノマー（B-1）を加えることができる。（B-1）成分として具体的には、単官能モノマーである、例えば、トリシクロデカン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエンオ

キシエチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、モルフォリン (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、アテアリル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0019】

また、(B-1) 成分として、分子中に2個以上の (メタ) アクリレート基を有する多官能 (メタ) アクリレートモノマーである、例えば、シクロヘキサノー1, 4-ジメタノールジ (メタ) アクリレート、シクロヘキサノー1, 3-ジメタノールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート (例えば、日本化薬 (株) 社製、KAYARAD R-684、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート等)、水添ビスフェノールAポリエトキシジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールAポリプロポキシジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールFポリエトキシジ (メタ) アクリレート、シクロヘキサノー1, 4-ジメタノールのポリエトキシジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールAのε-カプロラクトン付加物のジ (メタ) アクリレート、シクロヘキサノー1, 4-ジメタノールのε-カプロラクトン付加物のジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテルのジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテルのジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、トリス [(メタ) アクリロキシエチル] イソシアヌレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0020】

これら (メタ) アクリレートモノマー (B-1) は1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。(メタ) アクリレートモノマー (B-1) の本発明の紫外線硬化型樹脂組成物中の含有量は通常0~85重量%、好ましくは10~60重量%である。

【0021】

本発明の組成物に含有される光重合開始剤 (C) としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノドキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンまたは2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノー1-プロパノンが好ましく、1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。光重合開始剤 (C) の紫外線硬化型樹脂組成物中の含有量は通常0.5~20重量%、好ましくは1~10重量%である。

【0022】

また、本発明では必要に応じて、その他の光重合開始剤として次のものを併用することができる。例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフォスフィンオキシドまたはビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。これらの光

重合開始剤は、1種または2種以上を任意の割合で混合使用する事ができ、紫外線硬化型樹脂組成物に含有させる場合、その含有量は通常0.005～5重量%、好ましくは0.01～3重量%である。

【0023】

更に、光重合開始剤となりうるアミン類等を上記の光重合開始剤と併用することもできる。使用しうるアミン類等としては、安息香酸2-ジメチルアミノエチルエステル、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルまたはp-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等が挙げられる。該アミン類等の光重合開始剤を使用する場合、その紫外線硬化型樹脂組成物中の含有量は通常0.005～5重量%、好ましくは0.01～3重量%である。

【0024】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には必要によりリン酸（メタ）アクリレート化合物（D）を加えることができる。リン酸（メタ）アクリレート化合物（D）は、アルミニウム、銀または銀合金と接着剤硬化物との接着性を向上させるが、金属膜を腐食させる恐れがありその使用量は制限される。

【0025】

本発明の組成物に含有し得るリン酸（メタ）アクリレート化合物（D）としては、リン酸エステル骨格を有する（メタ）アクリレートであれば、モノエステル、ジエステルあるいはトリエステル等特に限定されず、例えば、エチレンオキシド変性フェノキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ブトキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性オクチルオキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。リン酸（メタ）アクリレート（D）は1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。リン酸（メタ）アクリレート化合物（D）を紫外線硬化型樹脂組成物中に含有させる場合、その含有量は通常0.005～5重量%、好ましくは0.05～3重量%である。

【0026】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には必要によりウレタン（メタ）アクリレート（E）を加えることができる。ウレタン（メタ）アクリレート（E）は、密着性の更なる向上及び接着剤硬化膜の柔軟性を向上させることにより、得られた貼り合わせ光ディスクの反りを低減させる機能がある。本発明におけるウレタン（メタ）アクリレート（E）は、多価アルコール、有機ポリイソシアネート及びヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物を反応させることによって得られる。

【0027】

多価アルコールとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメチロール、ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン等の脂肪族ポリオール、これら脂肪族ポリオールと多塩基酸（例えば、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等）との反応によって得られるポリエステルポリオール、脂肪族ポリオールとε-カプロラクトンとの反応によって得られるカプロラクトンアルコール、ポリカーボネートポリオール（例えば、1,6-ヘキサジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートジオール等）、またはポリエーテルポリオール（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド変性ビスフェノールA等）等が挙げられる。

【0028】

有機ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートまたはジシクロペンタニルイソシアネート等が

挙げられる。

【0029】

ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチロールシクロヘキシルモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシカプロラクトン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0030】

ウレタン（メタ）アクリレート（E）は以下の反応により得られる。即ち、多価アルコールに有機ポリイソシアネートを、水酸基1当量あたりイソシアネート基が好ましくは1.1～2.0当量になるように混合し、反応温度を好ましくは70～90℃で反応させ、ウレタンオリゴマーを製造する。次いで得られたウレタンオリゴマーのイソシアネート基1当量あたり、水酸基が好ましくは1～1.5当量となるようにヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物を混合し、好ましくは70～90℃で反応させると目的とするウレタン（メタ）アクリレート（E）が得られる。

【0031】

ウレタン（メタ）アクリレート（E）は1種または2種以上を任意割合で混合使用することができる。ウレタン（メタ）アクリレート（E）を紫外線硬化型樹脂組成物中に含有させる場合、その含有量は通常1～50重量%、好ましくは5～40重量%である。ウレタン（メタ）アクリレート（E）の分子量としては400～10000が好ましい。

【0032】

なお、本発明において分子量とは重量平均分子量であり、測定方法は光散乱法による。

【0033】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には酸化防止剤（F）を加えてもよく、酸化防止剤（F）としては、例えば、ヒンダードフェノール化合物、アミン化合物、イオウ化合物及び／またはリン化合物等を挙げることができる。

【0034】

酸化防止剤（F）としてのヒンダードフェノール化合物の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、トリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオールビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2, 2-チオジエチレンビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル 3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、イソオクチル 3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート等を挙げることができる。

【0035】

酸化防止剤（F）としてのアミン化合物の具体例としては、オクチル化ジフェニルアミン（例えば、4, 4'-ジオクチル-ジフェニルアミン等）、4, 4'-ジクミル-ジフェニルアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンポリマー等を挙げることができる。

【0036】

酸化防止剤（F）としてのイオウ化合物の具体例としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2, 4-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾール、2, 4-ビス（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1

、3, 5-トリアジン、アデカスタブ AO-412S (旭電化工業 (株) 社製) 等を挙げることができる。

【0037】

酸化防止剤 (F) としてのリン化合物の具体例としては、トリス (ノニル化フェニル) ホスファイト、アデカスタブ PER-4C (旭電化工業 (株) 社製)、アデカスタブ 260 (旭電化工業 (株) 社製)、アデカスタブ 522A (旭電化工業 (株) 社製) 等を挙げることができる。

【0038】

これら酸化防止剤 (F) の中で特に好ましいものとしては、ヒンダードフェノール化合物を挙げることができる。これら酸化防止剤は、1種または2種以上を使用することができる。酸化防止剤 (F) を紫外線硬化型樹脂組成物中に含有させる場合、その含有量は通常 0.005~10重量%、好ましくは 0.01~5重量%である。

【0039】

更に、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には高分子ポリマーとして、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリビニル系樹脂を加えてもよい。

【0040】

また、有機溶剤、シランカップリング剤、重合禁止剤、レベリング剤、帯電防止剤、表面潤滑剤、光安定剤 (例えば、ヒンダードアミン化合物等)、充填剤等の添加剤を加えてもよい。

【0041】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、前記した各成分を常温~80℃で混合溶解して得ることができ、必要により狭雑物をろ過等の操作により取り除いてもよい。本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、塗布性を考えると25℃の粘度が100~5000mPa・S (B型粘度計により測定) の範囲が好ましい。

【0042】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、貼り合わせ光ディスク用接着剤、特に貼り合わせ光ディスクの基板の一方または両方が、銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板を貼り合わせる際に用いる接着剤として好適に使用できる。具体的には、貼り合わせた接着層の膜厚が1~100 μ mとなるように任意の方法、例えば、スピコート法、2P法、ロールコート法、スクリーン印刷法等で組成物を光ディスク基板に塗工し、2枚の光ディスク基板を重ね合わせた後、片側もしくは両面から紫外~近紫外 (波長250~400nm付近) の光線を照射して接着層を硬化させ、接着する。照射量は約50~1000mJ/cm²が好ましく、特に好ましくは、100~700mJ/cm²程度である。紫外~近紫外の光線照射による硬化には、紫外~近紫外の光線を照射するランプであれば光源を問わない。例えば、低圧、高圧若しくは超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、(パルス) キセノンランプ、または無電極ランプ等が挙げられる。

【0043】

光ディスク基板としては公知のもの、即ち、半透明反射膜として金を使用したもの、シリコン、シリコン化合物、銀及び銀合金を使用したもの等が使用できる。特に本発明の紫外線硬化型組成物は、全反射膜または半透明反射膜として銀または銀合金を使用した貼り合わせ光ディスクに好適に使用できる。

【0044】

本発明には、上記の紫外線硬化型樹脂組成物を用い、紫外線を照射して光ディスク基板を接着して得られる貼り合わせ光ディスク、特に光ディスク基板が、その一方が銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板である貼り合わせ光ディスクも含まれる。該光ディスクはDVD-ROM、DVD-R、DVD-RW等のDVD等を使用される。

【実施例】

【0045】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。なお、特に断りのない限り実施例及び表中の部は重量部である。

【0046】

実施例 1

攪拌機、温度計を備えた反応容器にビスフェノール A ジグリシジルエーテルジアクリレート (EPA-37) (A) 30 部、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート (R-604) (B) 60 部、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (イルガキュア-651) (C) 9 部、ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート (FA-512A) (B-1) 30 部、PM-2 (D) 0.1 部)、ポリエーテル系ウレタンアクリレート (UA-732) (E) 5 部を 60℃で 1 時間混合溶解し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を作製した。このとき、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物の粘度は 25℃で 500 mPa・s (B 型粘度計で測定) であった。

この紫外線硬化型樹脂組成物を用いて下記 1~4 により接着し貼り合せ光ディスクを作製した (必要に応じて記録情報のピットが基板に形成されている)。

【0047】

1. 銀合金半透明反射膜基板は、0.6 mm 厚ポリカーボネート (以下 PC と記す) 基板にターゲットテクノロジー社製銀合金 TTP-55A を使用し、平均 10 nm の膜厚になるよう蒸着 (以下スパッタと記す) し作製した。

アルミニウム合金全反射膜基板は 0.6 mm 厚 PC 基板にユナクシス社製アルミニウム合金を使用し、平均 45 nm の膜厚になるようスパッタし作製した。

2. アルミニウム合金をスパッタした DVD 基板内周上に接着剤を 2.5 g 円状に供給した。

3. 銀合金半透明反射膜をスパッタした DVD 基板を、スパッタ面が下になるようにアルミニウム合金基板上 (スパッタ面が上) に乗せ、2000 rpm の速度で 4 秒間スピニングし、銀合金半透明反射膜とアルミニウム合金間の樹脂組成物膜厚が 45 から 65 μm になるように重ね合わせた。装置はオリジン社製を使用した。

4. 上下 2 機のキセノンフラッシュランプを使用し、上側ランプ 1800 V で 8 ショット照射し、下側ランプ 1600 V で 4 ショット照射して樹脂組成物を硬化し、ディスク基板を接着させた。なお、DVD ディスクの向きは上側銀合金半透明反射膜、下側アルミニウム合金全反射膜である。

【0048】

実施例 2

実施例 1 と同様にして、表 1 の組成にて紫外線硬化型樹脂組成物を作製し、続いて実施例 1 と同様にして、貼り合せ光ディスクを作製した。

【0049】

実施例 3

実施例 1 と同様にして、表 1 の組成にて紫外線硬化型樹脂組成物を作製し、続いて実施例 1 と同様にして、貼り合せ光ディスクを作製した。

【0050】

比較例 1

表 1 の組成に示すように、環状エーテル構造を有するジ (メタ) アクリレート化合物 (B) を含まず、脂環式構造を有する (メタ) アクリレート化合物を含む紫外線硬化型樹脂組成物を実施例 1 とほぼ同様にして作製し、続いて実施例 1 と同様に貼り合せ光ディスクを作製した。

【0051】

表 1

成分名	構成	実施例			比較例
		1	2	3	1
EPA-37	A	30	30	10	30
R-604	B	60	60	50	
イルガキュアー651	C	9		7	9
イルガキュアー184	C		9		
FA-512A	B-1	30	30		30
PM-2	D	0.1	0.1	0.1	0.1
M-315	B-1			10	
R-684	B-1				60
R-551	B-1			10	
UA-732	E			5	
粘度 (mPa.s 25℃)		500	490	530	

【0052】

なお、表1中に略称で示した各組成は下記の通りである。また、数字は部を表す。

EPA-37: ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート、日本化薬(株)社製

R-604: ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、日本化薬(株)社製

イルガキュアー651: 2, 2-ジメトキシー-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製

イルガキュアー184: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製

FA-512A: ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート、日立化成(株)社製

PM-2: エチレンオキシド変性リン酸ジメタクリレート、日本化薬(株)社製

M-315: トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、東亜合成(株)社製

R-684: トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、日本化薬(株)社製

R-551: EO(エチレンオキシド)変性ビスフェノールAジアクリレート、日本化薬(株)社製

UA-732: ポリエーテル系ウレタンアクリレート、日本化薬(株)社製

【0053】

試験例

実施例または比較例で得られた貼り合せ光ディスクを以下の方法で評価した。

【0054】

1. 耐久性試験前後の反射膜外観

得られた貼り合せ光ディスクを、80℃、85%RH(相対湿度)環境下、500時間及び700時間放置した。目視による反射膜の状態を観察した。観察した結果を以下の表記により表2に示した。

○・・・接着直後と比較し、700時間後の評価において全反射膜及び半透明反射膜の状態に変化が見られない。

△・・・接着直後と比較し、500時間後の評価では全反射膜及び半透明反射膜の状態に変化が見られないが、700時間後の評価では全反射膜及び半透明反射膜に変色または、ピンホールが多く見られる。

×・・・接着直後と比較し、500時間後の評価で全反射膜及び半透明反射膜に変色または、ピンホールが多く見られる。

【0055】

2. 耐久性試験前後の光ディスク電気信号

得られた貼り合せ光ディスクを、80℃、85%RH環境下、700時間放置した。DVDデータ信号測定装置AECO社製DVD-2000を用いて、耐久性試験後の貼り合せ光ディスクの電気信号を評価した。

システムジッター、PIエラーは光ディスクの電気信号のひとつであり、これらの数値が高いほど、貼り合せ光ディスクのデータが劣化していることを示す。

○・・・システムジッター値8.0以下、且つ、PIエラー値250以下。

△・・・システムジッター値8.1～9.0、且つ、PIエラー値251～350。

×・・・システムジッター値9.1以上、且つ、PIエラー値351以上。

【0056】

3. 反射膜との密着性評価

得られた貼り合わせ光ディスクの反射膜と光ディスク基板との接着剤による密着強度を評価した。評価は得られた貼り合わせ光ディスクの貼り合わせ界面部にカッターで深さ5mm程度の小さな切込みを入れ、その切込みから貼り合わせ光ディスクを指で剥離し、剥離した後の反射膜の状態の観察による。

○・・・密着性に優れ、剥離の際に半透明反射膜または全反射膜の半分以上がポリカーボネート基板より剥離した。

△・・・密着性が不十分で、剥離の際に半透明反射膜または全反射膜の一部しかポリカーボネート基板から剥離しなかった。

×・・・密着性は弱く反射膜のほとんどがポリカーボネート基板から剥離しなかった。

【0057】

表2

	実施例			比較例
	1	2	3	1
1. 耐久性試験前後の反射膜外観	○	○	○	○
2. 耐久性試験前後の光ディスク電気信号	○	○	○	○
3. 反射膜との密着性評価	○	○	○	×

【0058】

表2の結果は、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物を含有する紫外線硬化型樹脂組成物を用いて接着した光ディスクは、特に反射膜と紫外線硬化物との密着性に優れることを示している。

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 銀または銀合金等からなる半透明反射膜または全反射膜を有する光ディスク基板を接着した貼り合わせ光ディスクにおいて、従来の金半透明反射膜を使用した光ディスクと同等の高い耐久性と、反射膜と接着剤硬化物、及びポリカーボネート基板と接着剤硬化物との高い密着強度が得られる接着剤が求められている。

【解決手段】 ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）、環状エーテル構造を有するジ（メタ）アクリレート（B）及び光重合開始剤（C）を必須成分とする貼り合わせ光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物を提供する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-292067
受付番号	50301335583
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年 8月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月12日

【書類名】	出願人名義変更届
【あて先】	特許庁長官殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2003-292067
【承継人】	
【識別番号】	500538092
【氏名又は名称】	株式会社日本化薬福山
【代表者】	大原 博
【譲渡人】	
【識別番号】	000004086
【氏名又は名称】	日本化薬株式会社
【代表者】	中村 輝夫
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	010319
【納付金額】	4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-292067
受付番号	50301358562
書類名	出願人名義変更届
担当官	金井 邦仁 3072
作成日	平成15年10月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月19日

特願 2003-292067

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏名

日本化薬株式会社

特願 2003-292067

ページ： 2/E

出願人履歴情報

識別番号

[500538092]

1. 変更年月日

2000年11月22日

[変更理由]

新規登録

住所

広島県福山市箕沖町126番地

氏名

株式会社日本化薬福山